

PCT/JP2004/004722

26.4.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

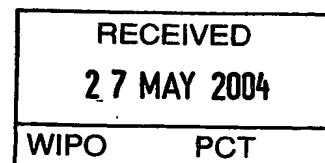
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月29日
Date of Application:

出願番号 特願2003-337317
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-337317]

出願人 日本電気硝子株式会社
Applicant(s):

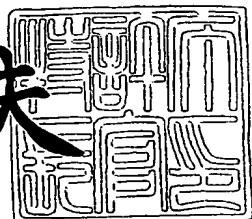


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3027140

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00180
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09C 11/08
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 益田 紀彰
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 大島 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内
 【氏名】 渋谷 武宏
【特許出願人】
 【識別番号】 000232243
 【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社
 【代表者】 井筒 雄三
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 97960
 【出願日】 平成15年 4月 1日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010559
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であること
を特徴とする発光性ガラス物品。

【請求項2】

ガラス粒が、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスおよびアル
ミノホウケイ酸ガラスからなる群より選択される一種または二種以上のガラスからなるこ
とを特徴とする請求項1に記載の発光性ガラス物品。

【請求項3】

複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理する
ことによって焼結することを特徴とする発光性ガラス物品の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光性ガラス物品およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に舗道や建物の外装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯に用いられる発光性ガラス物品およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、建築物の多様化とともに建築材料にガラス物品が多数使用されるようになっており、特に、最近では光を使って機能性または装飾性（意匠性）を向上させた建築用ガラス物品が使用されるケースが増えている。

【0003】

しかし、舗道や建物の外装材、オブジェ、高輝度を必要としない暗所での誘導灯、歩道の脇を照らす照明（歩道灯）、壁や段差を認識させるために設置される足元灯等は光源として電球や蛍光灯などが不可欠であり、設計の自由度が制約される上に、メンテナンスが必要であった。これらの光源のかわりに、太陽光線等に含まれる紫外線や可視光線を吸収し、そのエネルギーを放出することによって長時間にわたって発光することができる建築材料、いわゆる発光性ガラス物品が使用されると、メンテナンスの必要がなく、設計の自由度を高めることができ、また、電力を消費しないため省エネルギーの点からも注目されている。

【0004】

発光性ガラス物品には、ある組成を有するガラス自体が紫外線や可視光線を吸収して発光することができる発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、ガラス粉末粒子体にトルエンとキシレンを含有する発光性物質とを混合して焼固した発光性ガラス物品が考え出されている（例えば、特許文献2参照。）。

【特許文献1】特開2000-63145号公報

【特許文献2】特開平11-293238号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、特許文献1に開示されているガラス自体が発光性を有するガラス物品は、それぞれ決まった色にしか発光できないため、種々の色に発光させるためにはそれに応じた組成を有するガラスを作製しなければならず、製造コストが高くなる。

【0007】

また、特許文献2に例示されている発光性ガラス物品は、発光性物質を20質量%も含有しているため、焼結性が悪く機械強度が低くなりやすい。

【0008】

本発明の目的は、機械強度が高く、安価な発光性ガラス物品及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明の発光性ガラス物品の製造方法は、複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の発光性ガラス物品は、ガラス中に発光性物質を含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であるため、機械強度が高く、安価である。すなわち、発光性物質の種類をかえること、または、着色剤を含有させることによって容易に必要とする色に発光させることができるために安価に製造することが可能となる。発光性物質の含有量が0.1質量%よりも少ないと十分な発光強度を得ることができず、10質量%よりも多いと流動性が低く融着が阻害されて十分な機械強度が得られにくくともにそれ以上発光強度が向上しにくく、発光性物質は高価であるためコスト面からも好ましくない。発光性物質の含有量の好ましい範囲は0.3～8質量%であり、さらに好ましくは0.5～7質量%である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0012】**

上記したガラス粒としては、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラスおよびアルミノホウケイ酸ガラスからなる群より選択される一種または二種以上のガラスからなると好ましい。具体的にはソーダ石灰ガラスとしては質量%でSiO₂ 65～75%、Al₂O₃ 0.5～3%、B₂O₃ 0～7%、MgO 1～4%、CaO 5～10%、Na₂O 12～15%、K₂O 0～3%を含有するガラスであり、ホウケイ酸ガラスとしてはSiO₂ 65～75%、Al₂O₃ 3～7%、B₂O₃ 10～15%、CaO 0～3%、Na₂O 4～8%、K₂O 0～4%を含有するガラスであり、アルミノケイ酸ガラスとしてはSiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 15～25%、B₂O₃ 2～5%、MgO 8～15%、CaO 3～7%、SrO 0～7%、BaO 0～4%、Na₂O 0～2%を含有するガラスであり、アルミノホウケイ酸ガラスとしてはSiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 10～20%、B₂O₃ 7～12%、MgO 0～5%、CaO 0～7%、SrO 0～7%、BaO 0～4%、Na₂O 0～3%を含有するガラスが好ましい。これらのガラスは、十分な化学耐久性と機械強度を有している。

【0013】

ガラス粒の平均粒径は、0.1～50mm、好ましくは0.3～30mm、さらに好ましくは0.5～10mmである。平均粒径が50mmよりも大きいと、ガラス物品中に大きな泡を包含しやすいため、機械強度が損なわれやすく、0.1よりも小さいと製造コストが嵩むとともに1cm³あたりの泡数が100より多くなりやすい。ガラス粒は、板状、棒状、粒状の形状を有するものが使用可能である。

【0014】

また、ガラス粒の軟化点は、1100℃以下であると好ましい。その理由は、ガラスの軟化点が1100℃よりも高いと、ガラスを成形するためには1200℃より高い温度にする必要があり、そのような温度条件ではガラス物品を成形するための容器が軟化変形しやすく、成形しにくいとともに発光性材料が劣化して発光性が低下しやすいからである。ガラス粒の軟化点の好ましい範囲は1000℃以下、さらに好ましくは900℃以下である。

【0015】

本発明の発光性ガラス物品は、発光性物質がEu、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素を微量含有するMA₁₂O₄もしくはM₄A₁₁₄O₂₅（MはCa、SrまたはBa）、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択された一種または二種以上の希土類金属元素、TiおよびMgを微量含有するY₂O₂S、Biを微量含有するCaS、Biを微量含有するCaSrS、Cuを微量含有するZnS、およびCuを微量含有するZnCdSからなる群から選択された一種または二種以上の化合物からなると、長時間にわたって発光することができる。

【0016】

これらの発光性物質は、明るいところでは発光性物質そのものの色を有し、暗いところでは発光色を呈し、これらの色が異なるため、明るさによって異なった外観を有し、意匠的に好ましい。

【0017】

本発明で使用する発光性物質の平均粒度は、0.1～5000μm、好ましくは1～2000μmである。平均粒度が0.1μmよりも小さくと粉碎に時間がかかるとともに製造コストが高くなりやすく、5000μmよりも大きいとガラスの融着を妨げやすい。

【0018】

本発明の発光性ガラス物品は、1cm³あたりの泡の数が5～100個であると泡によつて発光性物質から発せられる光が乱反射されて増幅されることで発光強度を高めることができると好ましい。1cm³あたりの泡の数が5個よりも少ないと、上記した効果が低く、100個よりも多いとガラス物品の表面で光が散乱されて、発光性物質に光が届きにくくなるため、発光強度が高められないとともに、機械強度が損なわれやすい。なお、この泡は、直径0.01mm以上のものを指す。

【0019】

次に、本発明の発光性ガラス物品の作製方法を説明する。

【0020】

まず、平均粒径が0.1～50mmの複数個のガラス粒と平均粒径が0.1～5000μmの発光性物質、必要に応じて接着剤および／または着色剤を添加して均一に混合し、内表面にアルミナ粉末および／またはセラミックファイバーシートを形成した耐火性容器内に充填し、800～1200℃で1～10時間加熱処理することによって発光性ガラス物品を作製する。

【0021】

耐火性容器は、1200℃においても軟化変形しない材質が好ましく、ムライト、コージェライト、アルミナセラミック等が使用可能である。なお、耐火性容器の内面には、シリカ、アルミナ、ジルコニアを主成分とするセラミックファイバーシートまたは粉末が離型剤として配設もしくは塗布されている。

【0022】

また、加熱処理を、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気で行なうと、発光性物質が酸化されにくく、発光強度が損なわれにくいため好ましい。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0024】

表1は、本発明の発光性ガラス物品（実施例1～4）を、表2は、本発明の発光性ガラス物品（実施例5～8）および比較例の発光性ガラス物品（比較例）を示す。

【0025】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ガラスの軟化点 (°C)		720	740	720	740
処理温度 (°C)		850	900	850	900
発光性物質の含有量 (質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5
流動性		○	○	○	○
発光色		青緑色	青緑色	橙色	橙色
機械強度 (MPa)		25	30	25	30
化学耐久性 (mg/cm ²)	耐酸性	0.7	0.5	0.8	0.6
	耐アルカリ性	1.1	0.9	1.2	0.9

【0026】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例
ガラスの軟化点 (°C)		740	740	740	740	720
処理温度 (°C)		900	900	900	900	850
発光性物質の含有量 (質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.0
流動性		○	○	○	○	×
発光色		青緑色	青緑色	黄緑色	黄緑色	青緑色
機械強度 (MPa)		28	30	27	30	15
化学耐久性 (mg/cm ²)	耐酸性	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7
	耐アルカリ性	1.0	0.9	1.1	0.9	1.3

【0027】

【実施例1】

質量%で SiO_2 70.0%、 Al_2O_3 2.0%、 B_2O_3 4.0%、 MgO 2.0%、 CaO 7.0%、 Na_2O 14.0%、 K_2O 1.0% の組成を有するソーダ石灰ガラスを 0.5~2 mm に粉碎、分級し平均粒径が 0.6 mm のガラス粒 (A) を作製した。

【0028】

次に、ガラス粒 (A) 813 g に対して、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ に Eu^{2+} と Dy^{3+} を微量含有した発光性物質 (ウルトラグロー: NP-2820: 平均粒径 20 μm 日亜化学工業製) を 21 g、接着剤としてアクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを 9 g 添加し、30 分間攪拌した後、耐火性を有するセラミック容器に充填し、窒素雰囲気下において 850 °C で 3 時間加熱処理することによって 196 × 96 × 18 mm の発光性ガラス物品を作製した。

【0029】

なお、耐火性を有するセラミック容器は、内寸が $200 \times 100 \times 150$ mmのコーナークラフト製であり、容器の内側面にはアルミナ粉末が塗布されており、シリカ95質量%、アルミナ5質量%の組成を有するセラミックファイバーシートが容器の底面に載置されている。

【0030】

[実施例2]

質量%で SiO_2 70.2%、 Al_2O_3 5.4%、 B_2O_3 13.5%、 CaO 0.5%、 Na_2O 6.7%、 K_2O 2.2%の組成を有するホウケイ酸ガラスを0.5~2mmに粉碎、分級し平均粒径が0.6mmのガラス粒(B)を作製した。

【0031】

次に、ガラス粒(B)を779g、発光性物質(ウルトラグロー：NP-2820：平均粒径 $20\mu\text{m}$ 日亜化学工業製)を20g、アクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを8g用いて、900℃で加熱処理した以外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0032】

[実施例3]

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Tl^{4+} および Mg^{2+} を微量含有した発光性物質(ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径 $30\mu\text{m}$ 日亜化学工業製)を21g用いた以外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0033】

[実施例4]

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Tl^{4+} および Mg^{2+} を微量含有した発光性物質(ウルトラグロー：NP-2850：平均粒径 $30\mu\text{m}$ 日亜化学工業製)を20g用いた以外は実施例2と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0034】

[実施例5]

SrAl_2O_4 に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} を微量含有した発光性物質(α -FLASH PB500：平均粒径 $500\mu\text{m}$ LTI製)を20g用い、大気中で加熱処理した以外は実施例2と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0035】

[実施例6]

ガラス粒(B)を2608gに、 SrAl_2O_4 に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} を微量含有した発光性物質(α -FLASH PB500：平均粒径 $500\mu\text{m}$ LTI製)を67g、アクリルーアルキルスチレン系の有機バインダーを27g添加し、30分間攪拌した後、耐火性を有するセラミック容器に充填し、大気中において900℃で3時間加熱処理することによって $196 \times 96 \times 60$ mmの発光性ガラス物品を作製した。

【0036】

[実施例7]

SrAl_2O_4 に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} を微量含有した発光性物質(α -FLASH PG500：平均粒径 $500\mu\text{m}$ LTI製)を20g用いた以外は実施例5と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0037】

[実施例8]

SrAl_2O_4 に Eu^{2+} 、 Dy^{3+} を微量含有した発光性物質(α -FLASH PG500：平均粒径 $500\mu\text{m}$ LTI製)を67g用いた以外は実施例6と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0038】

[比較例]

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ に Eu^{2+} と Dy^{3+} を微量含有した発光性物質(ウルトラグロー：NP

-2820：平均粒径 $20\mu\text{m}$ （日亜化学工業製）を 203g 用いた以外は実施例1と同様にして発光性ガラス物品を作製した。

【0039】

軟化点はマクロ型示差熱分析計を用いて第四変曲点の値を求ることにより測定し、流動性は加熱処理後の試料の表面を目視で観察し、滑らかな光沢のある表面であるものは「○」、ざらざらした光沢のない荒れた表面であるものは「×」とした。また、発光色は暗所で目視によって判定した。

【0040】

機械強度は試料を $10 \times 70 \times 8$ (mm) の大きさに加工し、三点荷重法により曲げ強度を測定して評価した。

【0041】

化学耐久性は耐酸性および耐アルカリ性を用いて評価した。試料を $25 \times 25 \times 5$ (mm) の大きさに加工し、試料表面を鏡面研磨し、耐酸性は 1% 硫酸溶液中に、耐アルカリ性は 1% 水酸化ナトリウム溶液中に、それぞれ 90°C で 24 時間浸漬した後の試料の質量減少量を測定し、表面積あたりの減少量を算出した。

【0042】

実施例1～8の発光性ガラス物品は、流動性が良好であり、機械強度は 25MPa 以上と高く、また、化学耐久性は耐酸性が 0.8mg/cm^2 以下であり、耐アルカリ性が 1.2mg/cm^2 以下であった。

【0043】

一方、比較例は、流動性が悪く、機械強度が 15MPa と低かった。

【産業上の利用可能性】

【0044】

以上のように本発明の発光性ガラス物品は、ガラスと発光性物質とを含有し、発光性物質の含有量が $0.1\sim10$ 質量%であるため、機械強度が高く、安価に製造可能である。また、照明を点灯させなくてもそれ自身が発光することによって壁や階段の存在を容易に認識することができ、衝突や転倒等の事故を防止することができる。そのため、舗道や建物の外装材、オブジェ、誘導灯、歩道灯、足元灯等に好適である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】機械強度が高く、安価な発光性ガラス物品及びその製造方法を提供することである。

【解決手段】本発明の発光性ガラス物品は、複数個のガラス粒と発光性物質とを含有し、発光性物質の含有量が0.1～10質量%であることを特徴とする。また、本発明の発光性ガラス物品の製造方法は、複数個のガラス粒と発光性物質とを混合し、耐火性容器内に充填した後、加熱処理することによって焼結することを特徴とする。

【選択図】なし

特願 2003-337317

出願人履歴情報

識別番号 [000232243]

1. 変更年月日 1990年 8月18日

[変更理由] 新規登録

住所 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
氏名 日本電気硝子株式会社